Über das Cholesterin und einige Phytosterine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät II. Sektion

der

Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

ACAD. LUGD BAT BIBL.

vorgelegt am 10. Februar 1910 von

H. W. GLOTH

:: aus Schippenbeil ::

MÜNCHEN 1910.

Druck von Bickel Söhne, Lindwurmstrasse 30.

Dem Andenken meines Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548314_0041

Einleitung.

Als natürliches Fett bezeichnen wir die sich im vegetabilischen und animalischen Organismus fertig vorfindenden Substanzen, die vorwiegend aus Glyzerinestern oder Estern der höheren Glieder der verschiedenen Reihen der Fettsäuren mit oder ohne Beimischung der freien Säuren selbst bestehen. Ausserdem enthalten die meisten Fette noch geringe Mengen unverseifbarer Substanzen, deren wesentlichste Bestandteile Cholesterine und Phytosterine sind.

Während in Bezug auf die Säuren und Ester zwischen den tierischen Fetten und den Pflanzenfetten kein prinzipieller Unterschied besteht und wir dieselben Säuren und dieselben Alkohole bei beiden finden, so hat sich andererseits, was die unverseifbaren Bestandteile anbetrifft, nach den bisherigen Untersuchungen herausgestellt, dass die Pflanzenfette nur Phytosterine, die Tierfette nur Cholesterine enthalten. Diese hochinteressanten Stoffe, deren Struktur bis heute noch nicht vollkommen aufgeklärt ist, sind nicht nur für den rein theoretischen Chemiker von Bedeutung, sondern auch speziell für den Nahrungsmittelchemiker. Ist er doch durch ihren Nachweis neben einander imstande, den strikten Beweis zu erbringen, dass ein Fett tierischen Ursprungs mit einem solchen pflanzlichen Ursprungs vermischt worden ist und umgekehrt. Und welche grosse wirtschaftliche Bedeutung diesem Nachweise zukommt, kann man z. B. daraus ersehen, dass allein nach Deutschland im Jahre 1908 ausser der im Inland selbst produzierten Butter noch weitere 338 488 Doppelzentner eingeführt wurden, die wegen des verhältnismässig hohen

Preises (1 kg Butter kostet im Durchschnitt 2.60 Mk.) erfahrungsgemäss oft mit wohlfeileren Fetten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Baumwollsamenöl (1 kg kostet ungefähr 1.50 Mk.) oder Kokosfett (1 kg kostet ungefähr 1.10 Mk.), verfälscht wird. Diese Fälschungen sind mit Hilfe der Phytosterinreaktionen leicht nachzuweisen.

In der vorliegenden Abhandlung soll nun berichtet werden über:

I. Eine praktische Methode zur Gewinnung der Phytosterine und Cholesterine aus den Fetten.

II. Untersuchungen über die einheitliche Zusammensetzung der Phytosterine einiger für die Nahrungsmittelchemie ganz besonders wichtiger Oele und zwar

a) des Phytosterins aus Baumwollsamenöl,

b) des Phytosterins aus Erdnussöl,

c) des Phytosterins aus Olivenöl.

III. Einige chemische Untersuchungen des Cholesterins, des Sitosterins und des Stigmasterins.

I. TEIL.

Ueber die Gewinnung von Phytosterinen und Cholesterinen aus Fetten.

Gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde aus den menschlichen Gallensteinen eine schön kristallisierende Substanz isoliert, die von Chevreul zuerst genauer untersucht und Gallenfett, Cholestearin, genannt wurde.[1]) Weitere Untersuchungen haben dann gezeigt, dass sich dieses Cholesterin in sämtlichen Organen des menschlichen Körpers vorfindet.

In den folgenden Jahren sind dann von verschiedenen Forschern in den Organen und speziell in den Fetten der Tiere Cholesterine aufgefunden worden, die mit dem typischen Cholesterin aus den Gallensteinen identisch sind. Das im Jahre 1872 von Schulze[2]) im Wollfett der Schafe neben dem gewöhnlichen Cholesterin aufgefundene Isocholesterin wird von Dorée[3]) als Ausscheidungsprodukt der Haut ebenso wie das Koprosterin, das beim Menschen mit den Fäces ausgeschieden wird, gar nicht zu den eigentlichen Cholesterinen gerechnet.

Ist also bei den höheren Tieren bis jetzt als sicher nur das eine Cholesterin nachgewiesen worden, so kommt dieses bei der niedersten Klasse, den Schwämmen, überhaupt nicht vor, sondern ist dort durch andere ihm mehr oder weniger ähnliche Sterine ersetzt.[4]) Aus dem Meerschwamm stellte

---

[1]) Windaus, Arch. der Pharm. 246, 117.

[2]) Ber. 6, 251.

[3]) Bio-Chemical Journ. 4, 72.

[4]) Welsch, Inauguraldissert., Freiburg i. Br. 1909.

Henze[5]) das Spongosterin her, das sich von dem typischen Cholesterin in einer Anzahl von Eigenschaften, wie Kristallform, Schmelzpunkt und Drehungsvermögen unterscheidet. In einem anderen Meerschwamm fand Dorée[6]) das von dem Cholesterin und dem Spongosterin verschiedene Clionasterin.

Das Vorkommen von Sterinen im Pflanzenreiche ist schon früh beobachtet worden. Aber erst durch die grundlegenden Arbeiten von Beneke[7]) und Hesse[8]) wurde nachgewiesen, dass diese Sterine sich vom Gallensteincholesterin durch Schmelzpunkt, Kristallform und Drehungsvermögen unterscheiden. Seit dieser Zeit sind beträchtliche Mengen von Phytosterinen aus den verschiedensten Ausgangsprodukten, insbesondere aus den Pflanzenfetten isoliert worden, noch nie bisher aber konnte das Cholesterin im Pflanzenreiche nachgewiesen werden.

Diese Forschungen haben auch ergeben, dass die Zahl der Phytosterine des Pflanzenreiches bedeutend grösser ist als die der Cholesterine des Tierreiches. Am weitesten verbreitet scheint das Sitosterin zu sein, das zuerst von Burian[9]) aus Roggen- und Weizenkeimlingen hergestellt wurde und dann von ihm und später von Ritter[10]) eingehend untersucht und genau charakterisiert wurde.

Analog wie die niedersten Tiere, die Schwämme, Cholesterine, das Spongosterin, besitzen, die von dem der höheren Tiere verschieden sind, so finden wir auch bei den niedersten Pflanzen, den Pilzen, Phytosterine, die sich von den Phytosterinen der höheren Pflanzen unterscheiden. Wie bei den höheren Tieren das Cholesterin, bei den höheren Pflanzen das Sitosterin, so ist bei diesen das Ergosterin[11]) am

[5]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 41, 109; 55, 427.
[6]) Bio-Chemical Journ. 4, 72.
[7]) Annal. 122, 249.
[8]) Annal. 192, 175.
[9]) Monatsh. f. Chem. 18, 572.
[10]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 461.
[11]) Welsch, Inauguraldissert. Freiburg i. Br. 1909.

weitesten verbreitet. Es unterscheidet sich von diesen durch die höheren Schmelzpunkte des freien Sterins und seiner Ester, durch ein stärkeres Drehungsvermögen und einige Farbenreaktionen.

Im Folgenden soll nun über eine praktische Methode zur Gewinnung der Cholesterine und Phytosterine aus Fetten berichtet werden.

Hauptsächlich wurden sie durch Extraktion des verseiften Fettes mit Aether gewonnen und durch ihr Kristallisationsvermögen aus alkoholischer Lösung von den übrigen unverseifbaren Bestandteilen getrennt.

Eingehende Angaben darüber finden wir zunächst im Jahre 1887 bei Salkowski.[12]) Seine Arbeitsweise ist folgende:

10 gr Fett werden mit 10 gr Kalihydrat, 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol verseift. Diese Seifenlösung wird mit 600—700 ccm Wasser verdünnt und mit ca. 500 ccm Aether ausgeschüttelt. Der abgeschiedene Aether wird, wenn er nicht ganz klar ist, filtriert und bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Der Rückstand, der fast stets noch etwas unverseiftes Fett enthält, wird nochmals mit alkoholischer Kalilauge verseift, die resultierende Flüssigkeit mehrmals mit wenig Aether ausgeschüttelt und dann der Aetherauszug nach Ablaufenlassen der alkalischen Lösung einigemal mit Wasser geschüttelt und der Aether abdestilliert.

Der Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst, bis auf 1—2 ccm verdunstet, und die beim Erkalten und einigem Stehen sich ausscheidende breiige Kristallmasse auf einen Tonteller ausgebreitet und nach dem Trocknen direkt der Schmelzpunkt bestimmt oder auch mikroskopisch die Kristallform untersucht.

Auf Grund eingehender Untersuchungen modifizierte

---

[12]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 565.

Bömer [13]) dieses Verfahren und zwar im wesentlichen folgendermassen:

Eine Seifenlösung von 50 gr Fett, durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, wird in einem Schütteltrichter von 1—1½ Liter Inhalt einmal mit 500 ccm und dann noch 2—3mal mit 200—250 ccm Aether ½—1 Minute lang geschüttelt, die ätherische Lösung von der Seifenlösung getrennt und der Aether abdestilliert, der Rückstand nochmals verseift und nach dem Erkalten mit 80—100 ccm Aether ausgeschüttelt.

Diese ätherische Lösung wird 3mal mit 5—10 ccm Wasser gewaschen und dann lässt man den Aether verdunsten. Der Rückstand wird durch Trocknen und Umkristallisieren gereinigt und stellt so das gesuchte Phytosterin, Cholesterin bezugsweise ein Gemisch von beiden dar.

Das Bömersche Verfahren, das in der Praxis hauptsächlich angewendet wird, hat folgende Nachteile:

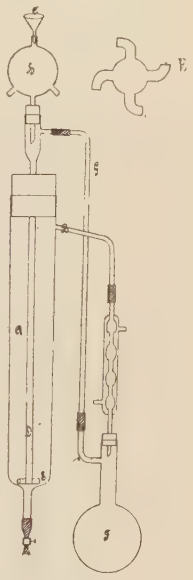
Erstens ist der Aetherverbrauch ein sehr grosser (ca. 1300 ccm auf 50 gr Fett), und zweitens ist die Manipulation des Schüttelns sehr lästig, wenn es sich um mehr als 50 gr Fett handelt.

Es sind daher verschiedene Abänderungsvorschläge gemacht worden. Fahrion[14]) verwendet als Ausschüttelungsmittel Petroläther. Allen und Thomson und neuerdings v. Raumer [15]) extrahieren die zur Trockne eingedampfte Seifenlösung im Soxhletapparate mit Aether. Juckenack und Hilger[16]) verseifen mit Natronlauge und dampfen mit Zusatz von Filtrierpapier ein, trocknen im Vakuum und verfahren dann wie v. Raumer. Kreis und Wolf[17]) extrahieren die trockene Kalkseife mit Alkohol.

---

[13]) Zeitschr. f. Nahr.- u. Gen. 1, 21.
[14]) Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 267.
[15]) Zeitschr. f. angew. Chemie 11, 555.
[16]) Arch. der Pharmazie 236, 36.
[17]) Chem.-Zeitung 22, 805.

Aber alle diese Verfahren zeigen so viele andere Mängel,[18]) dass keines davon vermocht hat, die Bömersche Methode zu verdrängen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen hat sich folgende modifizierte Bömersche Methode gut bewährt.



In dem nebenstehend skizzierten Apparate wird die wie gewöhnlich hergestellte alkoholische Seifenlösung mit Aether extrahiert und so das lästige Schütteln vermieden. Die Arbeitsweise für 100 gr Fett ist folgende:

In den Zylinder A wird die Seifenlösung, die mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (200 gr K O H in 1 Liter 70prozent. Alkohol) hergestellt wurde, und mit ca. 600 ccm Wasser verdünnt worden ist, eingefüllt. Der Radius des Zylinders ist bei 100 gr Fett am besten = 2,8 cm, die Höhe bis zum oberen Abflussrohr B = 60 cm zu wählen. Dann giesst man langsam durch den Trichter C Aether. Solange man Aether oben auffüllt, muss man das Rohr G durch eine Klemmschraube, die man an eine der beiden Gummiverbindungen anbringt, schliessen, weil sonst der aufgefüllte Aether durch das Rohr G direkt in den Kolben F abfliessen könnte. Der Aether geht nun durch das Rohr D und tritt, wenn die Säule hoch genug ist, durch die vier Oeffnungen E in die Seifenlösung, sättigt diese zuerst und scheidet sich dann wieder oben ab. Hierzu genügen ca. 400 ccm Aether.

Ist nun auf diese Weise der Zylinder A beschickt, so beginnt man den Kolben F, in dem sich ca. 500 ccm Aether befinden, zu erwärmen; die Aetherdämpfe steigen durch das Rohr G empor, kondensieren sich im Kühler H und setzen die schon eingeleitete Extraktion der Seifenlösung

[18]) Vergl. Zetsche, Pharmaz. Zentralh. 39, 877; Bömer, Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 4, 1902.

fort. Hat sich nun der Zylinder A bis zum Abflussrohr B gefüllt, so läuft dort die ätherische Phytosterin- bezw. Cholesterin-Lösung in den Kolben F ab und der Aether beginnt den Kreislauf von neuem, während das Phytosterin bezw. Cholesterin im Kolben zurückbleibt. Der zwischen dem Kolben F und dem Abflussrohr B eingeschaltete kleine Kühler verhindert erstens das Uebergehen von Aetherdämpfen direkt durch das Rohr B oben in den Zylinder, und zweitens dient er dazu, den Abfluss des Aethers zu regeln. Ohne den Kühler drücken die Aetherdämpfe des Kolbens der abfliessenden Aethersäule entgegen und bewirken eine Steigung des Aethers im Zylinder über die Ansatzstelle des Abflussrohres hinaus, ja verhindern oft direkt den Abfluss.

Durch Versuche wurde festgestellt, dass nach einer ca. 4 Stunden dauernden Extraktion sämtliches Phytosterin bezw. Cholesterin aus der Seifenlösung extrahiert war. Zum Vergleiche wurde nach der Bömerschen Schüttelmethode gearbeitet. 100 gr Baumwollsamenöl 4 Stunden lang mit dem Apparate extrahiert, ergaben 0,5630 gr Rohphytosterin, 100 gr des gleichen Oeles nach der Bömerschen Methode 0,530 gr Rohphytosterin.

Es wurden auch Proben von Butter und Gemische von Butter und Cocosfett auf die gleiche Weise extrahiert und sehr gute Resultate hiermit erzielt.

Der Verbrauch an Aether für 100 gr Fett ist demnach nur ca. 900 ccm, während das ursprüngliche Bömersche Verfahren mehr als das Doppelte erfordert.

Der Apparat kann infolge seiner einfachen Konstruktion in jedem Laboratorium selbst hergestellt werden, da sich der Zylinder A durch einen weiten Kühlmantel ersetzen, und auch an Stelle des in der Skizze angegebenen Rohres D mit den 4 Ausflussröhrchen ein einfaches, gerades Glasrohr verwenden lässt.

Ganz besonders hat sich dieser Apparat bei der Herstellung grösserer Mengen von Phytosterin bewährt, da er

einen vollständig kontinuierlichen Betrieb ermöglicht. Nach beendeter Extraktion lässt man durch den unteren Abfluss des Zylinders, der mit einer Klemmschraube versehen ist, die Seifenlösung abfliessen und fängt die darauf folgende Aetherschicht besonders auf. Man füllt nun durch ein kurzes Rohr, das man durch den Kork des Zylinders geführt hat, und das man nach der Füllung wieder mit einer Klemmschraube verschliessen kann, neue Seifenlösung in diesen, giesst den von der vorigen Extraktion restierenden Aether wieder oben in den Trichter C, fügt neuen nach Bedarf dazu, bis sich die Aetherschicht wieder über der Seifenlösung absetzt, und beginnt die Extraktion von neuem.

Nach dieser Methode wurden die Phytosterine gewonnen, deren Zusammensetzung später beschrieben werden soll. Hierbei wurde der Apparat lange Zeit hindurch beobachtet und gefunden, dass er sehr gleichmässig und regelmässig ohne irgendwelche Störungen extrahiert. Bei Verwendung einer elektrischen Heizung bedarf er so gut wie keiner Aufsicht. Auch wird die Aetherersparnis bei dieser Herstellung grösserer Mengen Phytosterin natürlich entsprechend grösser.

II. TEIL.

Ueber das Phytosterin des Baumwollsamenöles, des Erdnussöles und des Olivenöles.

Die von den verschiedenen Forschern isolierten Phytosterine unterscheiden sich grösstenteils nur sehr wenig in ihren physikalischen Eigenschaften von einander. Es war daher die Annahme Ritters[1]) sehr wahrscheinlich, dass manche davon Gemenge zweier Phytosterine seien und nur durch ein verschiedenes Mischungsverhältnis verschiedene Eigenschaften aufweisen.

Windaus und Hauth ist es zuerst gelungen, nachzuweisen, dass das Phytosterin des Calabarfettes[2]) kein einheitlicher Stoff ist, sondern ein Gemenge zweier Phytosterine. Durch Bromierung des Acetates erhielten sie zwei verschiedene Bromprodukte von verschiedener Löslichkeit. Es entstand ein schwerer lösliches Tetrabromacetat und ein leichter lösliches Dibromacetat, die durch Reduktion und Verseifung in die entsprechenden Alkohole übergeführt werden konnten. Des weiteren zerlegten sie mit Hilfe dieser Bromierung das Phytosterin des Rüböles in zwei Bestandteile, während sich die Phytosterine aus Weizenkeimlingen und Leinöl als einheitliche Stoffe herausstellten. Matthes untersuchte ebenfalls durch Bromieren der Acetate die Phytosterine von Kokosbutter[3]) und von Kakaobutter[4]) und

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 34, 431.
[2]) Ber. 39, 4378; 40, 3681.
[3]) mit E. Ackermann, Ber. 41, 2000.
[4]) mit O. Rohdich, Ber. 41, 19.

konnte aus beiden zwei verschiedene Phytosterine isolieren, während er im Lorbeerfett[5]) nur ein Phytosterin fand. Aus den Erfolgen dieser Autoren erhellt, dass sich diese Bromierungsmethode wohl eignet für eine systematische Untersuchung der Phytosterine.

Auf gleiche Weise wurde das Phytosterin des Baumwollsamenöles, des Arachisöles und des Olivenöles von mir untersucht. Es gehören das Baumwollsamenöl und das Arachisöl zu den gebräuchlichsten Verfälschungsmitteln der Speisefette, insbesondere des Schweinefettes; zum Nachweise derselben bedient man sich hauptsächlich der Phytosterin- bezw. Phytosterinacetatprobe, und nach Bömer soll man mit Hilfe letzterer Probe noch 1 Prozent Baumwollsamenöl und Erdnussöl im Schweinefett nachweisen können. Es war daher nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch von praktischem Werte, die Phytosterine dieser Oele auf ihre Einheitlichkeit zu untersuchen.

Die Phytosterine wurden mit dem vorher beschriebenen Apparate gewonnen. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Rohphytosterin wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und mit viel Wasser gefällt. Das Phytosterin fiel gelb und krümelig aus und wurde abfiltriert, das Filtrat war weiss und seifig, da die ätherische Extraktionslösung des Rohphytosterins stets etwas Seife enthält, die auf diese Weise leicht beseitigt werden kann. Das abfiltrierte Phytosterin wurde auf einen Tonteller gestrichen, getrocknet, dann in heissem Alkohol gelöst und einmal mit Tierkohle aufgekocht. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle kristallisierte das Phytosterin aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in gut ausgebildeten weissen Kristallen aus, die nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus heissem Alkohol den gewünschten scharfen Schmelzpunkt gaben.

---

[5]) mit H. Sander, Arch. d. Pharm. 246, 165.

Die hierzu verwendeten Oele sind von der Firma E. Merck, Darmstadt, bezogen worden.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

Untersuchung des Phytosterines des Baumwollsamenöles.

Das Baumwollsamenölphytosterin vom Schmelzpunkte 136° wurde durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung acetyliert, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, und das so erhaltene Acetat aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

4 gr dieses getrockneten Acetates wurden in 40 ccm Aether gelöst und mit 50 ccm einer Mischung von 5 gr Brom in 100 ccm Eisessig versetzt. Zum Vergleiche wurde daneben eine gleiche Menge Phytosterin aus Calabarbohnen von E. Merck, Darmstadt, in ganz derselben Weise behandelt. Innerhalb zwei Stunden fielen nun, wie es Windaus und Hauth beschreiben, bei dem Calabarbohnenphytosterin massenhaft kleine Kristalle von Tetrabromacetat aus, während sich bei dem Baumwollsamenölphytosterin nur ein sehr geringer flockiger Niederschlag bildete. Und zwar hatten diese Lösungen hierbei eine Temperatur von 10—15° C. Wurden die Lösungen aber auf 20—25° erwärmt, so löste sich der Niederschlag des Baumwollsamenölphytosterins vollkommen auf, während er bei dem Calabarbohnenphytosterin unverändert blieb. Daraus war schon zu ersehen, dass bei dem ersteren sich auf keinen Fall das schwer lösliche Stigmasterinacetat-tetrabromid (zersetzt sich bei 211—212° unter Braunfärbung) gebildet haben konnte. Auch bei Aenderung der Versuchsbedingungen, wie längere Dauer der Bromierung und grösserer Ueberschuss von Brom, wurde kein anderes Resultat erhalten.

Die geringe Menge des bei 10—15° sich bildenden Niederschlages zeigte dann auch nach einmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol einen unscharfen Schmelzpunkt von etwa 127°, und die Analyse dieses Produktes ergab 26,08 Prozent Brom.

0,1098 gr Substanz gaben 0,0673 gr Ag Br

Phytosterin-
acetatdibromid: $C_{29} H_{48} O_2 Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Stigmasterinacetat-
tetrabromid: $C_{32} H_{52} O_2 Br_4$ berechnet: 40,58% Br

Gefunden: 26,08% Br.

Die Analyse beweist also, dass sich kein Tetrabromderivat gebildet hat, sondern dass es sich bei dem Niederschlag nur um Dibromphytosterinacetat handelt. Die Analysendifferenz lässt sich daraus erklären, dass sich bei der geringen Menge Substanz eine vollkommene Reinigung nicht durchführen liess.

Aus dem Filtrate wurde durch Einengen im Vakuum das darin befindliche Bromderivat isoliert und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol ergab sich folgendes Analysenresultat:

0,1278 gr Substanz gaben 0,0813 gr Ag Br

Phytosterin-
acetatdibromid: $C_{29} H_{48} O_2 Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Gefunden: 27,07% Br.

Das Dibromderivat wurde mit Natriumamalgam und Zinkstaub behandelt und das gebildete Acetat wieder verseift. Der so erhaltene Alkohol hatte nach dem Reinigen denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial, nämlich 136°.

Es dürfte also das Phytosterin des Baumwollsamenöles ein einheitlicher Stoff sein.

Untersuchung des Phytosterines des Erdnussöles.

Das Erdnussölphytosterin vom Schmelzpunkte 138° wurde auf die gleiche vorher beschriebene Weise untersucht:

3 gr des mit Essigsäureanhydrid hergestellten Acetates wurden in 30 ccm Aether gelöst und mit 37,5 ccm der Brom-Eisessigmischung versetzt. Zum Vergleiche wurde ebenfalls daneben eine gleiche Menge Phytosterin aus Calabarbohnen auf ganz die gleiche Weise behandelt. Innerhalb zweier Stunden bildete sich bei dem Erdnussölphytosterin ein geringer flockiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf

20—25° löste, während der des Calabarbohnenphytosterins unverändert blieb. Es hatte sich also auch hier kein schwer lösliches Tetrabromacetat gebildet. Der Niederschlag wurde abfiltriert, auf dem Filter in Aether gelöst, der Aether verdunstet, der Rückstand aus absolutem Alkohol umgelöst, und mit dem im Vakuum getrockneten Produkte die folgende Analyse ausgeführt:

0,1828 gr Substanz gaben 0,1168 gr Ag Br

Phytosterin-
acetatdibromid: $C_{29} H_{48} O_2 Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Stigmasterinacetat-
tetrabromid: $C_{32} H_{52} O_2 Br_4$ berechnet: 40,58% Br

Gefunden: 27,19% Br

Die Analyse bestätigt also, dass sich nur das Dibromphytosterinacetat gebildet hat.

Das Filtrat wurde in einer Kristallisierschale im Vakuum verdunstet und das restierende Bromderivat nach mehrmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol analysiert:

0,1859 gr Substanz gaben 0,1195 gr Ag Br

Phytosterin-
acetatdibromid: $C_{29} H_{48} O_2 Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Gefunden: 27,36% Br

Die Analysen beweisen also, dass auch das Phytosterin des Erdnussöles als ein einheitlicher Stoff anzusprechen ist.

Untersuchung des Phytosterines des Olivenöles.

Die Herstellung dieses Phytosterines war mit bedeutend mehr Schwierigkeiten verbunden als die der beiden vorher beschriebenen, da erstens die Ausbeute an Rohphytosterin eine sehr geringe ist und dieses ausserdem von den ihm anhaftenden Schmieren sehr schwer zu befreien ist. Erst durch wiederholtes Ausfällen der alkoholischen Lösung des Rohphytosterins mit viel Wasser, Aufstreichen des ausgefällten Produktes auf Tonteller und häufiges Umkristallisieren der so getrockneten Substanz aus siedendem Alkohol unter gleichzeitigem Behandeln mit Tierkohle

konnte ein reines Phytosterin von dem Schmelzpunkte 136° erhalten werden. Dieses wurde dann nach der gleichen Methode auf seine Einheitlichkeit untersucht:

3 gr des aus ihm hergestellten Acetates wurden in 30 ccm Aether gelöst und 37,5 ccm der Brom-Eisessigmischung hinzugegeben. Auch hier schied sich innerhalb 2 Stunden wieder ein geringer flockiger Niederschlag aus, der aber beim Erwärmen auf 20—25° in Lösung ging. Es hatte also auch dieses Phytosterin kein schwer lösliches Tetrabromacetat gebildet.

Der Niederschlag wurde von der erkalteten Lösung abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen, getrocknet und, da die Menge zum Umkristallisieren zu gering war, direkt zur Analyse benützt. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1416 gr Substanz gaben 0,0849 gr Ag Br

Phytosterin-
acetatdibromid: $C_{29} H_{48} O_2 Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Stigmasterinacetat-
tetrabromid: $C_{32} H_{52} O_2 Br_4$ berechnet: 40,58% Br

Gefunden: 25,52% Br

Die Analyse bestätigt also die Abwesenheit des Tetrabromacetates.

Die Differenz mit dem theoretischen Bromgehalte des Dibromderivates ist dem Umstande zuzuschreiben, dass, wie gesagt, die Menge zu gering war, um es durch Umkristallisieren reinigen zu können.

Das Filtrat wurde im Vakuum eingedunstet und die zurückbleibende Substanz mehrmals aus Aether und Alkohol umgelöst. Nach dem Trocknen im Vakuum ergab sie folgendes Analysenresultat:

0,1443 gr Substanz gaben 0,0909 gr Ag Br

Phytosterin-
acetatdibromid: $C_{29} H_{48} O_2 Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Gefunden: 27,32% Br

Die Analysen zeigen also, dass auch die Zusammensetzung des Olivenöl-Phytosterines eine einheitliche ist.

III. TEIL.

Ueber einige chemische Untersuchungen des Cholesterins, des Sitosterins und des Stigmasterins.

Bei den Fetten haben wir es, wie im ersten Teile bereits gesagt wurde, immer mit Cholesterin und den sogenannten Phytosterinen zu tun. Diese Stoffe, die natürlich nicht identisch sind und typische Unterschiede zeigen, stehen doch einander ohne Zweifel nahe und es werden daher in ihrer Konstitution viele Uebereinstimmungen herrschen. Von den Phytosterinen ist nun im Vergleiche zum Cholesterin nur wenig über ihre Konstitution bekannt.

Das Cholesterin besitzt nach den neuesten Untersuchungen von Diels und Abderhalden [1]) sowie von Windaus [2]) die Formel $C_{27}H_{46}O$. Schon Berthelot [3]) bewies im Jahre 1859 durch Herstellen von Estern beim Erhitzen mit Säuren, dass es eine Hydroxylgruppe enthält, die seither durch viele neue Derivate charakterisiert worden ist. Wislicenus und Moldenhauer [4]) gelang es im Jahre 1868, durch Addition von 1 Mol. Brom nachzuweisen, dass es eine ungesättigte Gruppe enthält. Aus Untersuchungen von Windaus[5]) über die Stellung der Hydroxylgruppe und der doppelten Bindung geht hervor, dass die doppelte Bindung einer endständigen Vinylgruppe ($CH:CH_2$) zugehört und dass das

---

[1]) Ber. 36, 3177; 37, 3092; 39, 885 und 1371.

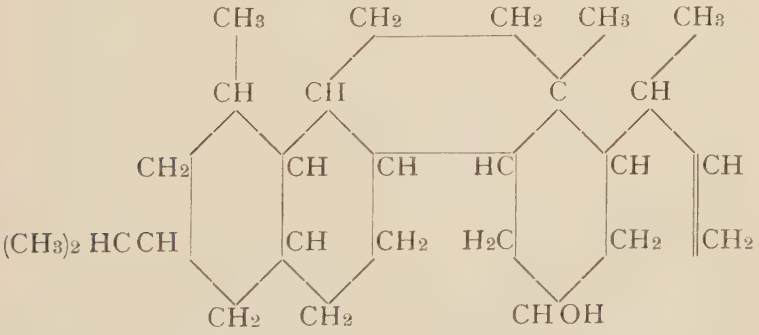
[2]) Arch d. Pharm. 246, 117.

[3]) Ann. chim. phys. 56, 51.

[4]) Annal. 146, 175.

[5]) Arch. d. Pharm. 246, 117.

sekundäre Hydroxyl sich in einem vollständig hydrierten Ringe und zwar zwischen zwei Methylengruppen befindet. Mauthner und Suida [6]) einerseits, sowie Windaus [5]) andererseits haben gezeigt, dass bei energischer Einwirkung von starker Salpetersäure das Cholesterinmolekül zerfällt. Hierbei konnte unter anderen Zerfallprodukten auch das Dinitroisopropan nachgewiesen werden, was ein Beweis dafür ist, dass sich in dem Cholesterinmolekül eine Isopropylgruppe befindet. Ueber den Kern des Cholesterins ist trotz aller Bemühungen noch immer fast nichts bekannt. Windaus [5]) folgert aus seinen Untersuchungen, dass im Ganzen im Cholesterin vier gesättigte hydrierte Ringe vorhanden sind und dass es somit als ein kompliziertes Terpen aufzufassen ist, und zwar dürfte es nahe verwandt der Cholsäure sein. Ein Schüler von Windaus, Stein,[7]) hat versucht, folgende Konstitutionsformel des Cholesterins aufzustellen, die die bisherigen Erfahrungen der Untersuchungen desselben repräsentiert, aber natürlich noch keineswegs als endgiltig feststehend aufzufassen ist:



Was nun das Phytosterin betrifft, so geben uns die obigen Ausführungen ohne Zweifel gewisse Anhaltspunkte und Fingerzeige in Bezug auf das chemische Arbeiten mit

[6]) Monatsh. f. Chem. 15, 85 u. 362; 17, 293 u. 579; 24, 175 u. 648.

[7]) Ueber Cholesterin, Inauguraldissert. Freiburg i. Br. 1905.

diesem Stoffe. Die von mir angestellten Untersuchungen wurden nun nicht mit dem im allgemeinen als Phytosterin bezeichneten unverseifbaren Bestandteile der Pflanzenfette, z. B. des Baumwollsamenöles etc., unternommen, sondern mit den unverseifbaren Bestandteilen des Fettes der Calabarbohnen, dem Sitosterin und dem Stigmasterin.

Das Sitosterin wurde zuerst von Burian [8]) aus Weizen- und Roggenkeimlingen hergestellt und ist dann auch von Windaus [9]) aus dem Fette der Calabarbohnen isoliert worden. Nach Windaus kommt ihm ebenso wie dem Cholesterin die Formel $C_{27}H_{46}O$ oder, wie auch Burian annimmt, $C_{27}H_{44}O$ zu. Burian [10]) stellte mit Hilfe der Säureanhydride den Essigsäureester, Propionsäure- und Benzoesäureester, durch Einwirkenlassen von Phosphorpentachlorid auf entwässertes Sitosterin das Sitosterylchlorid her und zeigte somit, dass seinem Sauerstoffatome ebenso wie beim Cholesterin Alkoholfunktion zukommt. Beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung addiert es glatt ein Mol. Brom, was also ebenfalls wie beim Cholestrin auf eine freie Bindung schliessen lässt. Durch Reduktion des Sistosterylchlorids mit Natrium in amylalkoholischer Lösung erhielt er das Sitosten, das mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung das Sitostendibromid gibt. Aus den Mutterlaugen bei der Sitosterinherstellung konnte Burian ein dem Sitosterin isomeres Parasitosterin herstellen, das einen niedrigeren Schmelzpunkt als jenes hat. Auch von diesem stellte er das Acetat und Acetatdibromid her. E. Ritter [11]) trug zu der weiteren Charakterisierung des Sitosterins bei durch Herstellung einiger neuer Ester, und zwar des Zimmtsäureesters,

[8]) Monatsh. f. Chem. 18, 551.
[9]) Ber. 39, 4378; 40, 3681
[10]) Monatsh. f. Chem. 18, 551.
[11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 461.

des Sitosteryloleats, -palmitats und des -stearats. Jaeger [12]) hat sodann das Verhalten der schon bekannten Sitosterinester und der von ihm neu hergestellten Capron-, Caprylund Caprinsäureester im Vergleich zu den entsprechenden Cholesterinestern in ihren flüssigen Phasen studiert und gefunden, dass die Ester des Sitosterins erst vom n-Butyrat an flüssige anisotrope Phasen unter sehr günstigen Umständen bilden. Windaus [13]) erhielt beim Kochen von Sitosterin mit Natriumamylat einerseits, sowie beim Behandeln mit metallischem Natrium und Amylalkohol andererseits zwei ganz verschiedene Produkte, die beide ungesättigt waren und von denen er das eine als Umlagerungsprodukt, Pseudophytosterin, das andere als ein Reduktionsprodukt, Dihydrophytosterin, annimmt. Dieses steht in direktem Gegensatze zum Cholesterin, das bei beiden Behandlungen denselben gesättigten Stoff (α-Cholestanol, Cyclocholesterin) gibt. Er folgert daraus, dass das Phytosterin im Gegensatze zum Cholesterin nicht eine, sondern zwei Doppelbindungen enthalten dürfte. Robert Howson Pickard und Joseph Yates [14]) haben über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Sitosterin gearbeitet und gefunden, dass es ähnlich wie das Cholesterin zu einem Triol oxydiert wird, von dem durch weitere Oxydationen eine Reihe von Abkömmlingen erhalten werden kann, die den entsprechenden Derivaten des Cholesterins stets sehr ähnlich sind, ohne dass indessen einmal identische Produkte auftreten.

Ueber das Stigmasterin ist bis jetzt noch sehr wenig gearbeitet worden. Windaus [15]) stellte es, wie schon vorher gesagt worden ist, als erster aus dem sogenannten Phytosterin der Calabarbohnen her. Es schmilzt bedeutend höher als das Sitosterin, bei 170°, und unterscheidet sich auch in

[12]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 26, 311.
[13]) Ber. 40, 3681.
[14]) Proceed. Chem. Soc. 24, 227; Journ. Chem. Soc. Lond. 93, 1928.
[15]) Ber. 39, 4378.

der Zusammensetzung, $C_{30}H_{50}O$ oder $C_{30}H_{48}O$, von diesem. Es ist ebenfalls ein ungesättigter Alkohol, der aber im Gegensatz zum Sitosterin und Cholesterin 2 Mol. Brom addiert, was Windaus durch Herstellen einiger Ester, des Acetates, Propionates und Benzoates, sowie des Chlorides und der Tetrabromverbindungen dieser Stoffe bewies. Jaeger[16]) hat sodann noch das Formiat, die Butyrate und Valerate des Stigmasterins hergestellt und das Verhalten seiner Ester in den flüssigen anisotropen Phasen beschrieben.

Wie schon Windaus hervorhob, leitet sich das Cholesterin höchstwahrscheinlich von einem Terpen ab. Um nun vielleicht die Natur des dem Terpenkerne zugrunde liegenden Kohlenstoffgerüstes festzustellen, habe ich versucht, hier die ausgezeichnete Methode Adolf von Baeyers,[17]) die sich in seinen grundlegenden Arbeiten über die Ortsbestimmungen in der Terpenreihe befindet, anzuwenden. Dieses Verfahren hat sich auf das vorzüglichste bei den monocyklischen Terpenen bewährt und es liegt ihm folgender Gedankengang zugrunde: „Zink und Salzsäure geben mit Benzolhexabromid Benzol. Gelingt es daher, das Dihydrobromid eines monocyklischen Terpens, wie z. B. das Dipentendihydrobromid, durch erschöpfende Bromierung in ein Derivat des Benzolhexabromids zu verwandeln, so wird dasselbe auch durch das genannte Reduktionsmittel in ein Benzolderivat übergeführt werden."

Dieses Verfahren, das sich bei den monocyklischen Terpenen gut durchführen liess, habe ich wiederholt hier bei dem Cholesterin angewendet. Leider ist es mir aber nicht gelungen, zu dem erhofften Kohlenwasserstoffe zu gelangen, aber immerhin habe ich einige interessante Beobachtungen dabei machen können.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

[16]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 26, 311.

[17]) Ber. 27, 444; 31, 1401 u. 2067; 32, 2429.

10 gr entwässertes Cholesterin wurden mit Eisessig in einem Mörser fein verrieben und in einer Flasche mit 200 gr gesättigtem Eisessig-Bromwasserstoff versetzt. Unter möglichst häufigem Schütteln wurde die Flasche 8 Tage lang an einem vor direktem Tageslichte geschützten Orte stehen gelassen. Hierbei bildete sich anfangs ein fester Kristallbrei, von dem allmählich beim Schütteln aber wieder mehr in Lösung ging. Nach achttägiger Einwirkung wurde das Ganze auf Eis geschüttet, abfiltriert, mit eisgekühltem Wasser gut gewaschen und auf einem Tonteller im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren in der Kälte aus einer Mischung von Aether und Alkohol oder aus Aceton wurde es in sehr schön ausgebildeten weissen Kristallen erhalten, die einen scharfen Schmelzpunkt von 103° zeigten. Sie waren leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol. Die Analysenresultate lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass sich H Br an die doppelte Bindung angelagert hat und ausserdem die OH-Gruppe durch Brom ersetzt worden ist, wie es ja auch z. B. beim Terpenol[18]) der Fall ist.

Analyse:

0,1388 gr Substanz gaben 0,0981 gr Ag Br
0,0906 gr „ „ 0,0643 gr Ag Br

Gefunden:		Berechnet für $C_{27}H_{46}Br_2$:
Br I 30,08%	II 30,20%	30,16%

5 gr des so erhaltenen getrockneten Produktes wurden unter Eiskühlung portionenweise in 25 gr Brom eingetragen, wobei es unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung in Lösung ging, und nach dem Aufhören der ersten starken Einwirkung noch 25 gr Brom hinzugegeben. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, nach ca. 1 Stunde, fügte ich dann portionenweise noch 0,5 gr gepulvertes Jod hinzu, wobei jede neue Zugabe von Jod eine verstärkte Gasent-

[18]) v. Baeyer, Ber. 27, 444.

wickelung hervorrief. Um alle Feuchtigkeit abzuhalten, wurde jetzt das Gefäss mit einem durchlochten Glasstopfen, der mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung war, verschlossen und unter steter Eiskühlung 8 Tage lang in zerstreutem Lichte stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte die Gasentwicklung vollkommen aufgehört. Es wurde nun die Flüssigkeit auf Eis gegossen und mit Bisulfitlösung behandelt, dann mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Bisulfit- und Sodalösung gewaschen, filtriert und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Um das so erhaltene Bromierungsprodukt zu isolieren, wurde der Aether verdunstet und es blieb ein brauner amorpher Rückstand zurück. Sämtliche Kristallisationsversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln waren vergeblich. Ich nahm daher die ganze Masse wieder mit Aether auf, versetzte mit Alkohol und engte die Lösung auf dem Wasserbade ein. Hierbei schied sich das Bromierungsprodukt als braunes amorphes Pulver aus. Nach öfterer Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens schmolz es bei ca. 195° unter Zersetzung, nachdem es schon bei 170° anfing, zusammenzusintern. Es war in Schwefelkohlenstoff und Benzol sehr leicht löslich, schwerer in Aceton und Aether, sehr schwer in Eisessig und Alkohol, in letzterem so gut wie unlöslich.

Die Analysenresultate lassen darauf schliessen, dass noch 10 Br eingetreten sind.

Analyse:

0,1166 gr Substanz gaben 0,2001 gr Ag Br
0,1555 gr „ „ 0,2660 gr Ag Br

Gefunden:		Berechnet für $C_{27} H_{36} Br_{12}$:
Br I 73,03%	II 72,80%	72,69%

Mit diesem Bromprodukte wurden nun Reduktionsversuche angestellt. Zu diesem Zwecke wurde die getrocknete ätherische Lösung des Bromides, ohne letzteres erst zu isolieren, mit dem halben Volumen absoluten Alkohols versetzt und abwechselnd Zinkstaub und alkoholische Salz-

säure portionsweise unter steter Eiskühlung zugegeben. Dieses Verfahren wurde 3 Tage lang fortgesetzt und die Flüssigkeit hierbei durch eine Turbine in ständiger Bewegung gehalten, wodurch eine ziemlich gleichmässige Gasentwickelung erzielt wurde. Im Ganzen wurden 50 gr Zinkstaub und 300 gr alkoholische Salzsäure verbraucht. Dann wurde die Flüssigkeit vom Zink abfiltriert, mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Produkte mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene ätherische Lösung wurde mit Wasser und Natriumkarbonat gewaschen, filtriert und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Eine Probe des aus dieser ätherischen Lösung isolierten Produktes erwies sich noch als stark bromhaltig, und es wurde daher die getrocknete ätherische Lösung mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und unter steter Eiskühlung mit 3prozentigem Natriumamalgam behandelt. Dieses wurde allmählich portionsweise hinzugegeben und die Flüssigkeit durch ein Rührwerk vermittelst einer Turbine in ständiger Bewegung gehalten. Innerhalb dreier Tage wurde so 1 kg 3prozentiges Natriumamalgam hinzugesetzt, wobei die alkalische Reaktion der Lösung von Zeit zu Zeit durch einige Tropfen Eisessig abgestumpft wurde. Es fand so eine sehr schöne gleichmässige Gasentwicklung statt. Nach 3 Tagen wurde die Lösung, die sich inzwischen bedeutend heller gefärbt hatte, vom Quecksilber abfiltriert, mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen Produkte ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumkarbonat und darauf mit Wasser gewaschen und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein amorpher Rückstand, der gleichfalls nicht krisstallinisch zu erhalten war. Er wurde zur Reinigung mehrmals in Aether gelöst und mit Alkohol unter Verdunsten des Aethers gefällt und bildet so ein gelbes Pulver, das bei ca. 170° zu sintern anfängt und bei 220° schmilzt. Die hiermit angestellte Analyse zeigte, dass der Stoff noch immer bromhaltig war.

Analyse:

0,1308 gr Substanz gaben 0,1144 gr Ag Br

was einem Bromgehalt von 37,22 Prozent entspricht.

Es wurde nun noch auf verschiedene Weise versucht, eine Entbromung zustande zu bringen, aber leider konnte das Ziel nicht erreicht werden.

Es schien mir daher interessant, zu untersuchen, wie sich das vorher beschriebene vollständig bromierte Produkt gegen starke Oxydationsmittel verhält.

Mit Chromsäure konnte ich, auch unter den wechselndsten Bedingungen, immer nur grüne Schmieren erhalten, die nicht zu reinigen waren.

Mit Salpetersäure erhielt ich ein bromärmeres stickstoffhaltiges Produkt. Die Arbeitsmethode hierbei war folgende:

5 gr des bromierten Produktes wurden mit 75 gr Eisessig und 7,5 ccm rauchender Salpetersäure am Rückflusskühler gekocht. Es dauerte mehrere Stunden, bis es vollständig in Lösung gegangen war. Beim Erkalten schied sich dann ein gelbes Pulver aus, das durch mehrmaliges Umlösen aus einer Mischung von Aceton und Alkohol gereinigt wurde. Es fing bei 175° an zusammenzusintern und war bei 185° vollständig unter Zersetzung geschmolzen. In Aceton, Schwefelkohlenstoff und Aether löste es sich leicht, in Eisessig und Alkohol schwer, in der Hitze leichter.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1678 gr Substanz gaben 0,2583 gr Ag Br

0,3029 gr „ „ 3,0 ccm N, b = 724 mm, t = 21°,

was einem Bromgehalt von 65,51 Prozent und einem Stickstoffgehalt von 1,07 Prozent entspricht.

Da die Substanz nicht kristallinisch zu erhalten war, schien sie mir zu wenig einladend, um damit weitergehende Untersuchungen anzustellen. Ich wandte mich daher zu einem anderen Bromprodukte des Cholesterins, dem leicht

herzustellenden, gut kristallisierenden Dibromcholesterin, um dieses in seinem Verhalten gegen Salpetersäure zu studieren.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dibromcholesterin.

Das Cholesterindibromid stellte ich mir nach der gewöhnlichen Methode [19]) mit Brom-Eisessigmischung her. 2 gr Cholesterin werden in 20 ccm Aether gelöst und mit einer Lösung von 1 gr Brom in 10 ccm Eisessig versetzt.

Das Ganze erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Kristallbrei. Nach einigem Stehen werden die Kristalle abfiltriert. Ihre Ausbeute kann noch durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser vermehrt werden. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein ganz reines Cholesterindibromid von dem gewünschten Schmelzpunkte.

Die Nitrierung wurde nach der von Windaus [20]) angegebenen Methode vorgenommen. Sie verläuft folgendermassen:

2 gr Dibromid werden allmählich in eine Mischung von 14 ccm Eisessig und 20 ccm rauchender Salpetersäure, spez. Gewicht 1,525, das in einer Kältemischung steht, eingetragen. Die Lösung geht sehr langsam vor sich und kann nur durch zeitweiliges Herausnehmen aus der Kältemischung und Umschütteln bewerkstelligt werden. Es findet dann aber auch nach längerem Stehenlassen in der Kältemischung keine Ausscheidung statt, wie eigentlich erwartet werden durfte. Nach zweistündigem Stehenlassen wird die Lösung aus der Kältemischung herausgenommen und mit Wasser versetzt. Es scheidet sich hierbei ein zitronengelbes Pulver aus. Dieses wird abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, bis das Waschwasser neutrale Reaktion zeigt, und auf einem Tontelier getrocknet. Nach dem Trocknen wird es noch mehrmals aus heissem Alkohol umgelöst. Das er-

[19]) Windaus, Ber. 39, 518.

[20]) Habilitationsschrift, Freiburg i. Br. 1903.

haltene Nitroprodukt fängt bei 90° an zu erweichen und ist erst bei ca. 120° vollständig unter Zersetzung geschmolzen. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether, schwer in Eisessig und Alkohol, in der Hitze leichter.

Die Analyse zeigt, dass es sich um ein Mononitrocholesterindibromid handelt. Die Substanz wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,0968 gr Substanz gaben 2,2 ccm N, b = 721 mm, t = 15°
0,1181 gr „ „ 0,0744 gr Ag Br

Gefunden:	Berechnet für $C_{27} H_{45} OBr_2 NO_2$
N 2,52%	2,37%
Br 26,81%	27,04%

Im Anschluss an diese Untersuchung wurde versucht, ob vielleicht durch Einwirkenlassen von Brom auf das von Windaus [21]) hergestellte Oxynitrocholesterylnitrat, Schmelzpunkt 128°, ein ähnliches Produkt als das vorher beschriebene erhalten werden konnte.

Zu diesem Zwecke wurden 0,5 gr Oxynitrocholesterylnitrat in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform titriert. Aber schon der erste Tropfen Bromlösung färbte die gesamte Lösung gelb. Es wurde also kein Brom aufgenommen.

Ein zweiter Versuch wurde mit Brom-Eisessigmischung angestellt. 0,5 gr Oxynitrocholesterylnitrat wurden in 6 ccm Aether gelöst und mit einer Mischung von 0,25 gr Brom und 2,5 ccm Eisessig versetzt. Es fand auch nach längerem Stehen keine Ausscheidung statt. Ich liess die Lösung stehen, bis sämmtlicher Aether verdunstet war, versetzte dann mit Wasser und filtrierte das ausgeschiedene Produkt ab. Nach dem Umkristallisieren aus Aether und Alkohol wurde das vollständig bromfreie Oxynitrocholesterylnitrat vom Schmelzpunkte 128° in sehr schönen Kristallen wieder zurückerhalten.

[21]) Habilitationsschrift, Freiburg i. Br. 1903.

Windaus[22]) erhielt bei der Reduktion dieses Oxynitrocholesterylnitrats mit Zinkstaub und Eisessig ein stickstofffreies Produkt, das Oxycholestanonol oder, wie er sich später korrigiert,[23]) das Cholestanonol. Versuche, die sich darauf bezogen, durch eine schwächere Reduktion dieses Oxynitrocholesterylnitrats vielleicht zu einer stickstoffhaltigen Substanz zu gelangen, führten zu keinem befriedigenden Resultate, und nur bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol bei 12stündigem Erhitzen wurde ein stickstoffhaltiges Produkt erhalten von folgender Zusammensetzung:

C = 76,62% H = 11,41% N = 2,55%.

Doch gibt dieses Resultat uns keinen näheren Aufschluss über die Zusammensetzung dieses Stoffes, und die Ausbeute war so gering, dass sich weitere Versuche in dieser Richtung nicht lohnten.

Analyse:

0,1296 gr Substanz gaben 0,3641 gr CO_2 und 0,1322 gr H_2O
0,0893 gr „ „ 2,10 ccm N, b = 718 mm, t = 15°
0,0792 gr „ „ 1,80 ccm N, b = 718 mm, t = 15°

Gefunden:

C = 76,62% H = 11,41 % N I. 2,60 % II. 2,51 %

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cholesterin.

Angeregt durch die vorher bereits beschriebene Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung auf Cholesterin, schien es mir interessant, die Einwirkung desselben unter möglichst verschiedenen Verhältnissen auf das Cholesterin zu studieren.

Aehnlich wie Mauthner[24]) durch die Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf Cholesterin ein Additionsprodukt desselben, das Chlorcholestanol, Cholesterinchlor-

[22]) Habilitationsschrift, Freiburg i. Br. 1903.
[23]) Ber. 36, 3752.
[24]) Monatshefte f. Chem. 27, 305.

hydrat, erhalten hat, habe ich versucht, auch Bromwasserstoff an das Cholesterin anzulagern.

3 gr entwässertes Cholesterin wurden zu diesem Zwecke in 45 ccm Aether gelöst, hierzu 45 cm Alkohol gegeben und unter Eiskühlung Bromwasserstoff eingeleitet. Es schieden sich hierbei wohl Kristalle aus, die aber, wie spätere Analysen zeigten, vollständig bromfrei waren und sich als unverändertes Cholesterin herausstellten. Auch bei wiederholten Versuchen und langem Einleiten von Bromwasserstoff konnte kein Bromprodukt erhalten werden.

Da also der gasförmige Bromwasserstoff ohne Einwirkung auf das Cholesterin blieb, wurden Versuche mit wässeriger Bromwasserstoffsäure unternommen. Hierbei wurde zwar auch kein Bromierungsprodukt erhalten, aber es stellte sich die immerhin interessante Tatsache heraus, dass das Cholesterin bei längerem Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure, ebenso wie Minovici [25]) es bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure beschreibt, unter Abspaltung von Wasser in den Cholesteryläther, $(C_{27}H_{45})_2O$, übergeführt werden kann.

Die Arbeitsweise ist folgende:

3 gr Cholesterin werden in 100 ccm Alkohol gelöst und unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden von Stunde zu Stunde einige ccm 48prozent. Bromwasserstoffsäure hinzugesetzt. Nach dem Zusatz von ca. 20 ccm tritt eine starke Trübung auf und nach weiterem Erhitzen und weiterer Zugabe von Bromwasserstoffsäure scheidet sich auf der Flüssigkeit ein öliges Produkt ab. Nach 20stündigem Erhitzen und einem Verbrauch von 60 ccm Bromwasserstoffsäure lässt man die Flüssigkeit erkalten. Hierbei erstarrt das ölige Produkt und kann leicht abfiltriert werden. Es wird dann in Aether gelöst, die ätherische Lösung mehrmals in einem kleinen Scheidetrichter mit Wasser bis zur neutralen Reaktion

[25]) Ber. 41, 1561.

ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit heissem 80prozent. Alkohol ausgezogen, um das unverändert gebliebene Cholesterin zu entfernen. Der hierbei verbleibende Rückstand wird aus Aether und Alkohol umkristallisiert. Er schmilzt scharf bei 75°, krstallisiert in kleinen weissen Nadeln und zeigt sich vollkommen identisch mit dem auf anderem Wege bereits hergestellten Cholesteryläther.

Die Erhitzung unter gleichzeitiger Zugabe von Bromwasserstoffsäure ist zweckmässig solange, wie vorher angegeben, auszudehnen, weil, wie Versuche ergaben, bei einer nur 10stündigen Erhitzung die Ausbeute an Cholesteryläther eine nur ziemlich geringe ist und die Lösung noch viel unverändertes Cholesterin enthält.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:
0,1585 gr Substanz gaben 0,5002 gr CO_2 und 0,1746 gr H_2O
0,1623 gr „ „ 0,5110 gr CO_2 und 0,1740 gr H_2O

	Gefunden:		Berechnet für $(C_{27}H_{45})_2O$:
C	I. 86,07%	II. 85,87%	85,87%
H	I. 12,32%	II. 11,99%	12,02%

Anschliessend an diese Untersuchungen wurden ähnliche Versuche mit Sitosterin angestellt, und zwar habe ich mir das Sitosterin nach dem bereits im zweiten Teile meiner Arbeit, über die Einheitlichkeit der Phytosterine des Baumwollsamenöles, des Arachisöles und des Olivenöles, kurz angedeuteten Verfahren selbst hergestellt.

Das von der Firma E. Merck, Darmstadt, bezogene Rohphytosterin aus Calabarbohnenfett wurde in der gewöhnlichen Weise mit Essigsäureanhydrid acetyliert. 40 gr dieses getrockneten Acetates wurden sodann in 400 ccm Aether gelöst und mit 500 ccm einer Brom-Eisessigmischung (5 gr Brom in 100 ccm Eisessig) versetzt. Innerhalb zweier Stunden fiel das Stigmasterinacetattetrabromid kristallinisch aus und wurde abfiltriert, während das Sito-

sterinacetatdibromid in Lösung blieb. Ohne letzteres erst zu isolieren, wurde daher, um es zu entbromen, das Filtrat portionsweise mit 400 gr 4prozentigen Natriumamalgams versetzt, dann vom Quecksilber abfiltriert, der Aether abdestilliert und die Eisessiglösung nochmals mit 20 gr Zinkstaub zwei Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Sodann wurde der Zinkstaub abfiltriert, das Acetat durch Zusatz von Wasser ausgefällt und durch vierstündiges Kochen mit 400 ccm 10prozentiger alkoholischer Kalilauge verseift. Um die Ausbeute zu vermehren, versetzte ich die heisse Lösung mit etwas Wasser, und beim Erkalten schied sich das Sitosterin in schönen Kristallen aus. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus heissem Alkohol zeigten sie den gewünschten Schmelzpunkt von 136—137°. Die Ausbeute an reinem Sitosterin war bei den verschiedenen Sendungen des Rohphytosterines verschieden, was jedenfalls auf die verschiedene Beschaffenheit des Rohproduktes zurückzuführen ist. Sie schwankte zwischen 20 und 50 Prozenten des Ausgangsmateriales.

Zur Charakterisierung dieses Stoffes wurden nun zunächst folgende in der Literatur noch nicht beschriebene Derivate hergestellt:

Sitosterinsalycilsäureester.

$C_{27} H_{45} OOCC_6 H_4 OH$

Die Darstellungsweise ist folgende: 8 gr Salicylsäure und 2 gr Sitosterin werden im Porzellanmörser verrieben und in einem weiten Reagensglase im Metallbad ca. 4 Stunden auf 160—170° erhitzt. Die anfangs helle Schmelze färbt sich allmählich dunkler. Die sublimierende und sich an den oberen kälteren Teilen des Reagensglases festsetzende Salicylsäure wird von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe wieder in die Schmelze hinabgestossen. Nach vierstündigem Erhitzen lässt man erkalten. Die Schmelze erstarrt hierbei zu einer festen, harten, schwarzbraunen Masse. Nun wird das Reagensglas zertrümmert, die Substanz von den an-

haftenden Glassplittern befreit, in einer Porzellanschale mit einem Pistill fein verrieben und gleich in derselben Schale mit der etwa zehnfachen Menge 90prozentigen Alkohols ausgekocht. Der verbleibende Rückstand wird noch mehrmals mit heissem Alkohol ausgezogen, um ihn möglichst vollständig von der im Ueberschuss zugesetzten Salicylsäure zu befreien. Zu viel Alkohol ist hierbei zu vermeiden, da der Ester in heissem Alkohol teilweise löslich ist und daher die Ausbeute grosse Einbusse erleidet. Der hellgraue Rückstand wird abfiltriert und auf einem Tonteller getrocknet. Nach einmaliger Behandlung mit Tierkohle in heisser ätherisch-alkoholischer Lösung kristallisiert der Ester schön weiss aus. Er wird nun noch einigemale aus Aether und Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet er sich zunächst in weissen gelatinösen Flocken ab, die sich dann nach längerem Stehen in Kristalle umsetzen.

Der Sitosterinsalicylsäureester schmilzt bei 147°. Er ist leicht löslich in Chloroform und Aether, schwerer in Aceton, in kaltem Eisessig und Alkohol, in der Hitze leichter. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und es wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1587 gr Substanz gaben 0,4678 gr CO_2 und 0,1446 gr H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{34}H_{50}O_3$:
C 80,39%	80,57%
H 10,19%	9,95%

Sitosterinphenylurethan.

$C_{27}H_{45}OCONHC_6H_5$

A. Bloch [26]) hat durch Behandeln von Cholesterin mit Phenylisocyanat das Cholesterinphenylurethan hergestellt, und ich habe Versuche angestellt, ob sich das Sitosterin auch in dieser Beziehung analog dem Cholesterin verhält.

[26]) Bull. Soc. Chim. Paris 31, 71.

Es ist mir gelungen, auf folgende Weise das Sitosterinphenylurethan zu erhalten:

2 gr entwässertes Sitosterin werden mit 6 gr Phenylisocyanat in einem Reagensglase einige Minuten in einem Metallbade auf 180° erhitzt. Hiernach lässt man erkalten, wobei die Flüssigkeit zu einer festen Masse erstarrt. Diese wird in einer heissen Mischung von Aether und Petroläther aufgelöst, aus der sich beim Erkalten des Sitosterinphenylurethan kristallinisch ausscheidet. Dieses wird abfiltriert und mehrmals aus heissem Aether und Petroläther umkristallisiert. Wichtig hierbei ist, dass man die Erhitzung des Sitosterins mit dem Phenylisocyanat nur kurze Zeit vornimmt, da anfängliche Versuche zeigten, dass bei längerem Erhitzen stets Reaktionsprodukte mit bedeutend höherem Stickstoffgehalte entstehen.

Das Sitosterinphenylurethan schmilzt bei 174°. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und in Petroläther. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1665 gr Substanz gaben 0,4930 gr CO_2 und 0,1535 gr H_2O
0,2094 gr „ „ 6,0 ccm N, b = 717 mm, t = 15°
0,1122 gr „ „ 3,1 ccm N, b = 723 mm, t = 15°

Gefunden:		Berechnet für $C_{34} H_{51} NO_2$:
C 80,75%		80,73%
H 10,31%		10,17%
N I 3,16%	II 3,07%	2,77%

Einwirkung von Brom auf Sitosterin.

Nachdem ich vorher bereits einiges über die Einwirkung von Brom auf Cholesterin mitgeteilt habe, wurden jetzt Versuche angestellt, wie sich das Sitosterin gegen überschüssiges Brom verhält. Es konnten hierbei zwei verschiedene Einwirkungsprodukte isoliert werden,

das in Alkohol unlösliche Br_{10} haltige und das alkohollösliche Br_8 haltige Sitosterin.

Es wurde hierbei auf folgende Weise verfahren:

5 gr Sitosterin werden in einem Schälchen mit überschüssigem Brom versetzt. Es geht unter Aufbrausen und starker Gasentwickelung in Lösung. Man lässt es nun solange bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sämtliches Brom entwichen ist, und nimmt dann den braunen Rückstand mit Aether auf. Die ätherische Lösung wird mit Alkohol versetzt und der Aether teilweise verdampft. Es scheidet sich hierbei das Bromierungsprodukt als braunes Pulver aus. Dieses wird abfiltriert und durch mehrmaliges Auflösen in Aether und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt.

Das so gereinigte Produkt zeigt einen unscharfen Schmelzpunkt von ca. 185°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Aceton, in Alkohol, auch in siedendem, ist es so gut wie unlöslich. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltenen Analysenresultate lassen darauf schliessen, dass 10 Br in das Sitosterinmolekül eingetreten sind:

0,3017 gr	Substanz	gaben	0,4802 gr Ag Br
0,1504 gr	„	„	0,2410 gr Ag Br
Gefunden			Berechnet für $C_{27} H_{36} Br_{10} O$:
Br I 67,73%	II 68,19%		67,99%

Wie schon vorher gesagt wurde, bildet sich bei dieser Einwirkung von überschüssigem Brom auf Sitosterin ausser dem soeben beschriebenen gleichzeitig noch ein um 2 Br ärmeres Sitosterinbromid. Es kann dieses leicht von dem ersteren vermöge seiner Löslichkeit in Alkohol getrennt werden. Hat man, wie vorher beschrieben, aus der ätherischen Lösung des bromierten Produktes mittels Alkohols das Br_{10} haltige ausgefällt und abfiltriert, so bleibt das Br_8 haltige in dem alkoholischen Filtrate in Lösung und kann

aus diesem mit Wasser ausgefällt werden. Durch mehrmaliges Lösen in heissem Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wird es gereinigt.

Es ist ein gelbes Pulver von einem sehr unscharfen Schmelzpunkte bei ca. 120°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind analog denen des bromreicheren Produktes, mit dem Unterschiede, dass es auch in Alkohol löslich ist. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und folgendes Resultat erhalten:

0,1311 gr Substanz gaben 0,1927 gr Ag Br

Gefunden:	Berechnet für $C_{27} H_{38} Br_8 O$:
Br 62,55%	62,84%

Nitrierung des Sitosterins.

Windaus beschreibt in seiner Habilitationsschrift, wie ich schon vorher einmal erwähnte, die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin. Er erhält hierbei einen sehr schön kristallisierenden Stoff vom Schmelzpunkte 128°, dem er die Formel $C_{27} H_{42} N_2 O_6$ zuerteilt und den er als Oxynitrocholesteriylnitrat bezeichnet. Bei der Reduktion dieser Verbindung mit Zinkstaub und Eisessig erhielt er ein stickstofffreies Acetylprodukt vom gleichen Schmelzpunkt 128° und von der Formel $C_{29} H_{46} O_4$, durch dessen Verseifung beim Kochen mit Salzsäure er zu einem Stoffe von der Formel $C_{27} H_{44} O_3$ gelangte, den er als Oxycholestanonol bezeichnet. Später gab er auf Grund weiterer Versuche diesem Stoff die Formel des Cholestanon-ols $C_{27} H_{44} O_2 + H_2 O$.

Ich habe nun Versuche angestellt, ob sich das Sitosterin in ähnlicher Weise verhält. Die Arbeitsmethode ist folgende:

5 gr Sitosterin werden allmählich in eine Mischung von 35 ccm Eisessig und 50 ccm rauchender Salpetersäure, spez. Gew. 1,525, das in einer Kältemischung steht, eingetragen. Zum Vergleiche wurde daneben die gleiche Menge Cholesterin in ganz der gleichen Weise behandelt. Während

das Cholesterin sehr leicht in Lösung geht und bald die kristallinische Ausscheidung des nitrierten Produktes erfolgt, löst sich das Sitosterin bedeutend langsamer. Nach längerem Stehen in der Kältemischung erfolgt aber auch hier zunächst eine ölige Ausscheidung, die später fest wird, und dann noch eine Ausscheidung von Kristallen in geringerer Menge. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf Glaswolle abfiltriert, erst mit Eisessig und sodann mit Wasser gut gewaschen und, nach dem Trocknen auf einem Tonteller, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert. Aus der Eisessig-Salpetersäurelösung konnten keine kristallinischen Produkte mehr isoliert werden und es ist die Ausbeute beim Sitosterin viel geringer als beim Cholesterin. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Sitosterinderivates entsprechen denen des Oxynitrocholesterylnitrats. Die Kristalle schmelzen bei 102°, sind in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, in kaltem Alkohol und Eisessig schwer, in der Hitze leichter. Zahlreiche hiermit angestellte Analysen ergaben einen höheren Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt als das Cholesterinderivat, und zwar im Durchschnitt

68,69% C, 10,78% H, 5,31% N:

Ein dem Oxynitrocholesterylnitrat, $C_{27} H_{42} N_2 O_6$, entsprechendes Phytosterylnitrat müsste haben: 66,06% C, 8,65% H, 5,73% N.

Da durch weiteres Umkristallisieren sichtlich eine bessere Reinigung des Stoffes nicht erreichbar war, so wurden weitere Analysen nicht ausgeführt und das vorhandene geringe Material zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen verwendet, um vielleicht auf diese Weise einen besseren Einblick in die Zusammensetzung dieses Stoffes zu erhalten.

Reduktion des nitrierten Sitosterins.

2 gr des Nitroproduktes werden mit 6 gr Zinkstaub, 30 ccm Eisessig und 2 ccm Wasser 12 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Die heisse Lösung wird sodann mit

Wasser bis zur Trübung versetzt und erkalten gelassen. Es scheiden sich hierbei reichlich Kristalle aus. Diese werden abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure und sodann mit Wasser gut ausgewaschen, wobei das gleichfalls mitauskristallisierte Zinkacetat in Lösung geht, auf einem Tonteller getrocknet und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Um die Ausbeute zu vermehren, werden die Essigsäuremutterlaugen mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch Schütteln mit Kaliumkarbonatlösung neutralisiert und darauf mit Wasser gewaschen, der Aether verdunstet und der verbleibende Rückstand aus verdünntem Alkohol mehrmals umkristallisiert. Der Stoff kristallisiert in Form von feinen weissen Nadeln, die bei 115° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Eisessig bedeutend leichter löslich als das Nitroprodukt.

Hiermit angestellte Analysen ergaben, dass das so erhaltene Reduktionsprodukt vollkommen stickstofffrei war und sich in seinem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dem entsprechenden reduzierten Cholesterinderivat analog verhielt.

Analyse:

0,1314 gr Substanz gaben 0,3740 gr CO_2 und 0,1275 gr H_2O
0,1016 gr „ „ 0,2906 gr CO_2 und 0,0943 gr H_2O

Gefunden:		Berechnet für $C_{27} H_{44} O_3$:
C I 77,79%	II 78,01%	77,81%
H I 10,85%	II 10,38%	10,67%

Windaus stellte bei der gleichen Reaktion mit Cholesterin fest, dass ein Acetylprodukt entstand. Obige Analyse zeigt, dass hier eine Acetylierung nicht stattgefunden hat. Es wurde übrigens, um einem Irrtum vorzubeugen, die Substanz mit Salzsäure in derselben Weise gekocht, wie es Windaus angibt, und das dann resultierende Produkt wiederum analysiert. Die Analysenresultate blieben dieselben. Also eine Acetylierung konnte auf keinen Fall stattgefunden haben.

Sitostenon.

$C_{27} H_{44} O$

Diels und Abderhalden [27]) haben durch starkes Erhitzen von Cholesterin mit feinem Kupferoxyd auf 280—300° das Cholesterin zu dem entsprechenden Keton, dem Cholestenon, zu oxydieren vermocht. Windaus[28]) ist dann auf einem zwar umständlicheren, aber bedeutend bessere Ausbeute liefernden Verfahren, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, zu demselben Stoffe gelangt. Er schützte zunächst die freie Bindung des Cholesterins durch Anlagern von Brom vor dem Angriffe des Oxydationsmittels. Das Dibromid oxydierte er sodann mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu dem Cholestenondibromid und entzog diesem nun das Brom mit Hilfe von Zink und Eisessig.

Ich habe nun versucht, dieses Verfahren auch auf das Sitosterin anzuwenden und ist es mir gelungen, so zu einem Stoffe zu gelangen, der dieselbe Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften hat und den man also als Sitostenon bezeichnen kann. Er wurde übrigens noch durch Herstellung seines charakteristischen, sehr hoch schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Semikarbazons als solches indentifiziert. Das Herstellungsverfahren war folgendes:

Das durch Erhitzen im Trockenschrank entwässerte Sitosterin wird in Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom-Chloroform-Lösung aus einer Bürette zufliessen gelassen. Ein geringer Ueberschuss ist sofort an der Gelbfärbung erkennbar. Das Chloroform lässt man verdunsten und kristallisiert das restierende Sitosterindibromid aus Aether und Alkohol um.

6 gr des so erhaltenen Sitosterindibromides werden in 60 ccm Benzol gelöst und mit 100 ccm 4prozentiger Kaliumpermanganatlösung und 20 ccm 20prozentiger Schwefel-

---

[27]) Ber. 37, 3099.
[28]) Ber. 39, 1518.

säure versetzt und in einer Flasche 5 Stunden lang geschüttelt. Das Sitosterindibromid wird hierdurch zu dem Sitostenondibromid oxydiert. Der hierbei sich bildende Braunstein wird dann durch vorsichtiges Einleiten von schwefliger Säure aufgelöst, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden ist, und nun die Benzolschicht von der wässerigen Lösung im Scheidetrichter getrennt. Um das Sitostenondibromid zu entbromen, wird die filtrierte Benzollösung mit 2 gr Zinkstaub und 30 ccm Eisessig versetzt und das Benzol abdestilliert. Zu dem Rückstand werden jetzt noch 2 ccm Wasser zugesetzt und die Lösung eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Dann gibt man Wasser zu der Eisessiglösung und schüttelt mit Aether im Scheidetrichter aus. Die ätherische Lösung wird, um sie von sauren Produkten zu befreien, mehrmals mit verdünnter Kalilauge und zum Schlusse mit Wasser durchgeschüttelt, filtriert und der Aether verdunstet.

Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit viel kaltem Methylalkohol geschüttelt. Es geht so fast alles bis auf einen kleinen Rückstand in Lösung. Die methylalkoholische Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt und das sich ausscheidende Sitostenon mehrmals aus Methylalkohol von 30—40° umkristallisiert. Starkes Erhitzen oder Sieden der alkoholischen Lösung ist zu vermeiden, da sich das Sitostenon hierbei zersetzt, was sich durch Erhöhung des Schmelzpunktes kundgibt.

Das Sitostenon schmilzt bei 82°. Es ist in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, leicht in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Aethyl- und Methylalkohohl. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1230 gr Substanz gaben 0,3794 gr CO_2 und 0,1300 gr H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{44}O$:
C 84,12 %	84,30 %
H 11,82 %	11,54 %

Sitostenonsemikarbazon.

$C_{28} H_{47} O N_3$.

Charakteristisch für das Sitostenon ist das sehr hoch schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Semikarbazon.

Seine Darstellung ist folgende: 1 gr Sitostenon wird in 100 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von essigsaurem Semikarbazid versetzt. (0,3 gr Semikarbazidchlorhydrat werden in 1 ccm Wasser gelöst und hierzu eine Lösung von 0,3 gr Kaliumacetat in ca. 3 ccm Methylalkohol gegeben. Von dem sich ausscheidenden Kaliumchlorid wird abfiltriert.) Bald nach Hinzufügen dieser Lösung scheidet sich das Sitostenonsemikarbazon als weisser voluminöser Niederschlag aus. Dieser wird nach 24stündigem Stehen abfiltriert, mit kaltem Methylalkohol gut ausgewaschen, getrocknet und mehrmals aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert.

Das Sitostenonsemikarbazon fängt bei 243° an zu sintern und schmilzt bei 254° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton und Aether, sehr schwer in kaltem Aethyl- und Methylalkohol, in der Hitze leichter.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1126 gr Subst. gaben 10,0 ccm N, b = 718 mm, t = 18°
0,1233 gr „ „ 10,62 ccm N, b = 718 mm, t = 18°

Gefunden:		Berechnet für $C_{28} H_{47} O N_3$:
N I. 9,64 %	II. 9,39 %	9,54 %.

Mit dem bei der Herstellung des Sitosterins als Nebenprodukt gewonnenen Stigmasterin wurden nun zum Schlusse ähnliche Versuche wie mit dem Sistosterin selbst ausgeführt. Bei der Darstellung des Sitosterins erhalten wir direkt das Stigmasterinacetattetrabromid, und zwar bleibt es bei der Bromierung als kristallinische Ausscheidung zurück. Dieses wurde zunächst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Chloroform unter Zusatz von Alkohol gereinigt.

5 gr des reinen Tetrabromids wurden sodann mit 5 gr Zinkstaub und 200 ccm Eisessig drei Stunden unter Rückflusskühlung gekocht und die heisse Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das bromfreie Stigmasterinacetat in schön ausgebildeten weissen Kristallen aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Alkohol gereinigt wurden. Zur Darstellung des freien Alkohols wurden jetzt 3 gr des so erhaltenen Acetates mit 150 ccm Alkohol und 15 ccm 50prozentiger Kalilauge zwei Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht und die heisse Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich das Stigmasterin schön kristallinisch aus und wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Alkohol gereinigt, bis es den gewünschten Schmelzpunkt von 170° zeigte. Die Ausbeute an reinem Stigmasterin betrug 5—10 Prozent des Rohphytosterines.

Von diesem Stoffe wurden zunächst folgende ihn charakterisierende Verbindungen hergestellt:

Stigmasterinpalmitinsäureester.

$C_{30} H_{49} O_2 CC_{15} H_{31}$

1 gr getrocknetes Stigmasterin wird mit 5 gr Palmitinsäure verrieben und in einem Reagensglase im Oelbade drei Stunden lang auf ca. 200° erhitzt. Es entsteht so eine braune Schmelze. Nach dem Erkalten wird die graubraune feste Masse zerrieben, mit heissem Alkohol in ein Becherglas gespült und in Lösung gebracht. Nach dem Erkalten scheidet sich der Ester in grau gefärbten Kristallen ab. Diese werden abfiltriert, wieder in heissem absoluten Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Nach öfterem Umkristallisieren aus heissem absoluten Alkohol, die Mutterlaugen werden fortgegossen, scheidet sich der Ester in sehr schönen weissen Kristallen von intensivem Seidenglanze aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 99°. Er ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, weniger in Aether und Aceton, sehr schwer in Eisessig und Alkohol.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1996 gr Substanz gaben 0,6060 gr CO_2 und 0,2189 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{46} H_{86} O_2$:
C 82,80 %	83,06 %
H 12,27 %	12,13 %

Stigmasterinstearinsäureester.

$C_{30} H_{49} O_2 C C_{17} H_{35}$.

Die Darstellungsweise ist ähnlich wie die des Palmitinsäureesters:

1 gr getrocknetes Stigmasterin wird mit 5 gr Stearinsäure verrieben und drei Stunden lang in einem Reagensglase auf ca. 200° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird in heissem absoluten Alkohol gelöst und nach öfterem Umkristallisieren und Behandeln mit Tierkohle erhält man den Ester in wunderschönen weissen Kristallen von intensivem Seidenglanze. Er schmilzt scharf bei 101°. Er ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Aether und Aceton, sehr schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, in der Hitze leichter. Er unterscheidet sich von dem Palmitinsäureester in Bezug auf seine Löslichkeit darin, dass er in Alkohol noch bedeutend schwerer löslich ist als dieser.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und folgendes Resultat erhalten:

0,1122 gr Substanz gaben 0,3427 gr CO_2 und 0,1260 gr H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{48} H_{84} O_2$:
C 83,30 %	83,16 %
H 12,56 %	12,22 %

Stigmasterinölsäureester.

$C_{30} H_{49} O_2 C C_{17} H_{33}$.

Er wurde auf folgende Weise erhalten: 1 gr getrocknetes Stigmasterin wird mit 5 gr Oelsäure in einem weiten

Reagensglase drei Stunden lang auf ca. 200° erhitzt. Es resultiert eine klare, braune, ölige Flüssigkeit. Nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol versetzt, erfolgt anfangs eine Ausscheidung, die beim Schütteln aber wieder in Lösung geht. Auf weiteren Zusatz von absolutem Alkohol erfolgt eine reichliche Ausscheidung von weissen Kristallen. Der ganze Inhalt wird nun mit absolutem Alkohol in eine Kristallisierschale gespült, einige Zeit stehen gelassen und dann die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit 90prozentigem Alkohol gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Die Mutterlauge wird fortgegossen. Die getrockneten Kristalle werden wiederum in heissem absolutem Alkohol gelöst, mit Tierkohle behandelt und noch mehrmals aus heissem absolutem Alkohol umkristallisiert.

Der Ester kristallisiert in schönen weissen Kristallen vom Schmelzpunkte 44°. Er ist in Aether und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Aceton, in heissem Eisessig leicht, in kaltem schwerer. In Alkohol ist er bedeutend leichter löslich als der Stearin- und Palmitinsäureester. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1176 gr Substanz gaben 0,3587 gr CO_2 und 0,1265 gr H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{48}H_{82}O_2$:
C 83,19 %	83,40 %
H 12,03 %	11,96 %

Stigmasterinsalicylsäureester.

$C_{30}H_{49}O_2C C_6H_4OH$.

Die Darstellung ist folgende: 1 gr getrocknetes Stigmasterin wird mit 4 gr Salicylsäure verrieben und in einem weiten Reagensglase im Oelbade vier Stunden lang auf ca. 190° erhitzt. Die sublimierende und an den oberen kalten Teilen des Reagensglases sich wieder festsetzende Salicylsäure wird von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe wieder in die Schmelze hinabgestossen. Nach ca. vier Stun-

den lässt man die Schmelze erkalten und erhält so eine feste graubraune Masse. Das Reagensglas wird dann zertrümmert, die Schmelze von den Glasscherben befreit, in einer Porzellanschale mit einem Pistill verrieben und dreimal mit je 20 ccm 90prozentigen Alkohols ausgekocht, um den gebildeten Ester von der im Ueberschuss zugesetzten Salicylsäure möglichst zu befreien. Der zurückbleibende Ester, der noch grau gefärbt ist, wird dann in Aether und Alkohol gelöst und die heisse Lösung mit Tierkohle behandelt. Aus dem Filtrate kristallisiert er in sehr schön ausgebildeten, weissen Nadeln aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren zeigt er einen scharfen Schmelzpunkt von 175°. Er ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, weniger in Aether, schwer in Aceton, in kaltem Eisessig und Alkohol, in der Hitze leichter.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet und folgendes Resultat erhalten:

0,1117 gr Substanz gaben 0,3317 gr CO_2 und 0,1029 gr H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{37} H_{54} O_3$:
C 80,99 %	81,26 %
H 10,30 %	9,96 %

Stigmasterinzimmtsäureester.

$C_{30} H_{49} O_2 C C_2 H_2 C_6 H_5$.

Darstellung: 1 gr getrocknetes Stigmasterin wird mit 5 gr Zimmtsäurechlorid 2½ Stunden lang bei einer Temperatur von 180—190° im Oelbade erhitzt. Das sublimierende und sich an den Wänden des Reagensglases wieder festsetzende Cinnamylchlorid wird von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe wieder in die Schmelze hinabgestossen. Es bildet sich eine braunschwarze Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer kristallinischen schwarzbraunen Masse erstarrt. Diese wird mit Aether in ein Becherglas gespült, der Aether verdunstet, der Rückstand in heissem absolutem Alkohol gelöst und auskristallisieren gelassen. Die ausgeschie-

denen Kristalle werden abfiltriert, mit Alkohol gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Die Mutterlauge wird fortgegossen. Die getrockneten Kristalle werden wiederum in heissem absolutem Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Nach fünf- bis sechsmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man schöne weisse Kristalle vom Schmelzunkte 155°. Der Ester ist leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Aceton, in Eisessig und Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Hitze wesentlich leichter.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

0,1213 gr Substanz gaben 0,3724 gr CO_2 und 0,1140 gr H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{39} H_{56} O_2$:
C 83,73 %	84,11 %
H 10,51 %	10,14 %

Stigmasterintetrabromid.

$C_{30} H_{50} O Br_4$.

Da die Gewinnung des Stigmasterintetrabromids direkt durch Verseifen des bei der Trennung des Phytosterines aus Calabarbohnen in Sitosterin und Stigmasterin als Zwischenprodukt erhaltenen Stigmasterinacetattetrabromids auf ziemliche Schwierigkeiten stiess und besonders, was die Ausbeute anbetraf, sehr ungünstige Resultate lieferte, stellte ich mir dieses Tetrabromid, das ich für die späteren Oxydationsversuche nötig hatte, auf folgende Weise her:

2,5 gr Stigmasterin werden in 100 ccm Aether gelöst und in einem Becherglase mit einer Lösung von 2,5 gr Brom in 25 ccm Eisessig versetzt. Die Lösung bleibt anfangs klar und erst, nachdem der Aether ziemlich weit verdunstet ist, scheidet sich das Tetrabromid in Form von weissen Kristallen aus. Man lässt den Aether noch weiter verdunsten und filtriert dann den zurückbleibenden Kristallbrei ab, wäscht ihn mit Alkohol gut aus, trocknet ihn und kristalli-

siert mehrmals aus einem Gemisch von Chloroform, Aether und Alkohol um.

Das Stigmasterintetrabromid schmilzt bei 205° unter Bräunung und Zersetzung. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, in der Hitze leichter. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet und folgendes Resultat erhalten:

0,1902 gr Substanz gaben 0,1923 gr Ag Br

Gefunden:	Berechnet für $C_{30} H_{50} O Br_4$:
Br 43,03 %	42,86 %

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stigmasterin.

Analog dem von Windaus eingeschlagenen Verfahren, nach dem es mir bereits gelungen war, wie vorher beschrieben wurde, das Sitosterin zu dem entsprechenden Keton, dem Sitostenon, zu oxydieren, stellte ich nun auch Versuche an, ob sich das Stigmasterin gegen Kaliumpermanganat in ähnlicher Weise verhält.

Die Arbeitsmethode war folgende:

Wie vorher beim Sitosterin, so wurde auch hier zunächst an die freien Bindungen Brom angelagert. 2,5 gr dieses Stigmasterintetrabromides werden sodann in 50 ccm Benzol gelöst, mit 50 ccm 4prozentiger Kaliumpermanganatlösung und 10 ccm 20prozentiger Schwefelsäure versetzt und fünf Stunden lang geschüttelt. Dann wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch vorsichtiges Einleiten von schwefliger Säure aufgelöst, die Benzolschicht von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt, mit 2 gr Zinkstaub und 25 ccm Eisessig versetzt, das Benzol abdestilliert, zu dem Rückstand noch ein wenig Wasser zugegeben und eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht. Durch Versetzen mit Wasser werden sodann die organischen Teile aus der Eisessiglösung ausgeschieden, mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt, die ätherische Lö-

sung mit verdünnter Kalilauge und darauf mit Wasser durchgeschüttelt und schliesslich der Aether verdunstet. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit Alkohol gekocht. Er geht ziemlich vollständig in Lösung. Die alkoholische Lösung wird filtriert und vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich beim Erkalten das Oxydationsprodukt kristallinisch ausscheidet. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und mehrmals aus heissem Alkohol umkristallisiert.

Der neue Stoff zeigt einen scharfen Schmelzpunkt bei 140°. Er kristallisiert in sehr schön ausgebildeten weissen Kristallen. In Chloroform und Aether ist er sehr leicht löslich, leicht in Benzol, schwerer in Aceton, sehr schwer in kaltem Eisessig, sowie in Aethyl- und Methylalkohol, in der Hitze leichter.

Es wurden nun mit diesem Stoffe in analoger Weise wie bei dem vorher beschriebenen Sitostenonsemikarbazon Versuche angestellt, das Semikarbazon herzustellen. Er gab kein Semikarbazon, verhielt sich also nicht wie ein Keton. Auch stimmten die Analysen nicht auf die dem Keton entsprechende Formel $C_{30}H_{48}O$ (berechnet C = 84,83 %, H = 11,40 %), sondern es wurden im Durchschnitte 81,99 % C und 10,79 % H gefunden.

Leider konnten aus Mangel an Material, wegen der geringen Ausbeute von Stigmasterin aus dem Rohphytosterin, keine weiteren Reaktionen, um den erhaltenen Stoff näher zu identifizieren, vorgenommen werden.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse meiner experimentellen Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Bei der Herstellung der Phytosterine und Cholesterine aus Fetten nach der Bömerschen Methode lässt sich

mit Vorteil die Seifenlösung durch einen einfachen Apparat mit Aether extrahieren.

II. Die Phytosterine des Baumwollsamenöles, des Arachisöles und des Olivenöles ergaben kein schwer lösliches Tetrabromadditionsprodukt. Die drei Phytosterine sind daher als einheitliche Stoffe anzusprechen.

III. Die chemischen Untersuchungen des Cholesterins und des von mir hergestellten Sitosterins und Stigmasterins führten zu folgenden Resultaten:

1. Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cholesterin ist unter wechselnden Versuchsbedingungen eine verschiedene. Beim Kochen einer Cholesterinlösung mit wässeriger Bromwasserstoffsäure bildet sich der Cholesteryläther. Beim Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in eine Cholesterinlösung bleibt das Cholesterin unverändert und beim Behandeln von Cholesterin mit Bromwasserstoff-Eisessiglösung lagern sich, nach den Analysenbefunden, 2 H Br unter Austritt von H_2O an das Cholesterin an.

2. Dieses Bromwasserstoff-Additionsprodukt nimmt, mit überschüssigem Brom unter Zugabe von etwas Jod in der Kälte behandelt, noch 10 Br auf. Eine vollständige Entbromung dieses Produktes war unter den verschiedensten Bedingungen nicht möglich.

3. Das so entstandene vollständig bromierte Cholesterin gibt beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Eisessig ein bromärmeres stickstoffhaltiges Produkt, während beim Behandeln von Cholesterindibromid mit rauchender Salpetersäure und Eisessig in der Kälte ein Mononitrocholesterindibromid entsteht.

4. Oxynitrocholesterylnitrat ist nicht imstande, Brom aufzunehmen. Durch gelinde Reduktion desselben mit Zinkstaub und Alkohol entseht ein stickstoffhaltiges Reduktionsprodukt, während, wie Windaus gezeigt hat, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das stickstofffreie Cholestanon-ol entsteht.

5. Zur Charakterisierung des Sitosterins wurden der bis jetzt in der Literatur noch nicht bekannte Salicylsäureester und das Sitosterinphenylurethan hergestellt.

6. Beim Einwirken von überschüssigem Brom auf Sitosterin bildet sich ein 10 Br haltiges und ein 8 Br haltiges Bromierungsprodukt.

7. Auf gleiche Weise, wie bisher das Cholestanon-ol erhalten wurde, konnte auch ein entsprechendes Sitosterinderivat hergestellt werden.

8. Das Sitosterin wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ebenso wie das Cholesterin zu dem entsprechenden Keton, dem Sitostenon, oxydiert, das durch die Herstellung seines Semikarbazons identifiziert wurde.

9. Das Stigmasterin wurde durch die Herstellung einiger bis jetzt noch nicht in der Literatur bekannter Ester, und zwar des Palmitinsäure-, Stearinsäure-, Oelsäure-, Salicylsäure- und Zimmtsäure-Esters, näher charakterisiert.

10. Beim Behandeln von Stigmasterin in ätherischer Lösung mit einer Brom-Eisessigmischung bildet sich das Stigmasterintetrabromid.

11. Das bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stigmasterin entstehende Oxydationsprodukt zeigt nicht den Charakter eines Ketons.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 5

I. Teil.

Ueber die Gewinnung von Phytosterinen und Cholesterinen aus Fetten 7

Zusammenstellung über das Vorkommen und die Verbreitung von Cholesterinen und Phytosterinen 7

Skizzierung eines neu konstruierten Aetherextraktions-Apparates . 11

Anwendung desselben 11

II. Teil.

Ueber die einheitliche Zusammensetzung der Phytosterine einiger für die Nahrungsmittelchemie ganz besonders wichtiger Oele 14

Untersuchung des Phytosterines des Baumwollsamenöles . . . 16

Untersuchung des Phytosterines des Erdnussöles 17

Untersuchung des Phytosterines des Olivenöles 18

III. Teil.

Ueber einige chemische Untersuchungen des Cholesterins, des Sitosterins und des Stigmasterins 20

Einleitende Betrachtungen der bisherigen Untersuchungen und Erfahrungen über die chem. Zusammensetzung dieser drei Stoffe 20

Erschöpfende Bromierung des Cholesterins 24

Reduktions- und Oxydationsversuche des 12 Br enthaltenden Cholesterins 26

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dibromcholesterin . 29

Reduktion des Oxynitrocholesterylnitrats mit Zinkstaub und Alkohol 31

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cholesterin 31

Sitosterinsalicylsäureester 34

Sitosterinphenylurethan 35

Bromierung des Sitosterins 36

Nitrierung des Sitosterins 38

Reduktion des nitrierten Sitosterins 39

Seite

Sitostenon 41
Sitostenon-Semikarbazon 43
Stigmasterinpalmitinsäureester 44
Stigmasterinstearinsäureester 45
Stigmasterinölsäureester 45
Stigmasterinsalicylsäureester 46
Stigmasterinzimmtsäureester 47
Stigmasterintetrabromid 48
Oxydation des Stigmasterins mit Kaliumpermanganat 49
Schluss und Zusammenfassung 50

Lebenslauf.

Am 21. September 1882 wurde ich, Hans Waldemar Gloth, in Schippenbeil, Ostpr., als Sohn des inzwischen verstorbenen Rektors August Gloth geboren. Nach Absolvierung der dortigen städtischen Bürgerschule besuchte ich das Kgl. Herzog Albrechts-Gymnasium zu Rastenburg, wo ich am 8. September 1900 die Reifeprüfung bestand, um mich dann der Pharmazie zuzuwenden. Ich genügte der vorgeschriebenen zweijährigen Lehrzeit in Königsberg i. Pr. und konditionierte nach bestandenem Gehilfenexamen drei weitere Jahre in Apotheken Bremens, St. Gallens, Strassburgs i. Els. und Neuchâtels, um mich dann dem Studium zu widmen.

Mein erstes Semester, S.-S. 1905, war ich an der Universität Strassburg als Studierender der Chemie immatrikuliert, das nächste Semester als stud. pharm. et chem. an der Universität Königsberg i. Pr., und kam dann im Sommer-Semester 1906 nach München, um an der hiesigen Universität meine Studien fortzusetzen und zu beenden. Im Sommer-Semester 1907 bestand ich die pharmazeutische Staatsprüfung mit der Note „sehr gut", machte dann die Verbandsexamina in Chemie und Mineralogie und bestand im Sommer-Semester 1909 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker mit der Note „sehr gut".

Vom April 1908 bis Oktober 1909 war ich als Assistent an dem Kgl. Pharmazeutischen Institut und Laboratorium f. angew. Chemie an der Kgl. Universität München tätig und bin seit Oktober 1909 an der hiesigen Kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel als wissenschaftlicher Hilfsarbeiter angestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom Beginne des Sommersemesters 1908 bis einschliesslich des Wintersemesters 1909/10 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. et Ing. A. Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.